

一件战国时期八棱柱状铅钡玻璃器的风化研究^{*}

王 婕¹ 李 沫² 马清林³ 张治国³ 章梅芳¹ 王菊琳²

(1.北京科技大学冶金与材料史研究所 北京 100083; 2. 北京化工大学北京市电化学过程与
技术重点实验室 北京 100029; 3.中国文化遗产研究院 北京 100029)

摘要: 利用三维视频显微镜、偏光显微镜、X 射线衍射仪(XRD)、激光拉曼光谱(Raman) 和扫描电子显微镜/能谱仪(SEM-EDX) 等分析测试仪器 ,分析了一件战国时期淡绿色八棱柱状玻璃饰品 ,确定其为铅钡玻璃 ,主要显色元素为 Cu。发现碱性环境中 ,Pb 析出形成碳酸铅是导致其层状风化结构形成的关键。本研究分析和探讨了该件八棱柱状物的风化产物、风化形貌和元素迁移情况。

关键词: 八棱柱; 铅钡玻璃; 风化

中图分类号: TQ171.1⁺13 文献标识码: A 文章编号: 1000-2871(2014) 02-0006-08

DOI: 10.13588/j.cnki.g.e.1000-2871.2014.02.002

Weathering of an Octagonal PbO-BaO-SiO₂ Glass Stick from the Warring States Period

WANG Jie¹ LI Mo² MA Qing-lin³ ,
ZHANG Zhi-guo³ ZHANG Mei-fang¹ ,WANG Ju-lin²

(1.Institute of Historical Metallurgy and Materials , Beijing University of Science and Technology ,
Beijing 100083 ,China; 2.Beijing Key Laboratory of Electrochemical Process and Technology
for Materials , Beijing University of Chemical Technology , Beijing 100029 ,China;
3.Chinese Academy of Cultural Heritage , Beijing 100029 ,China)

Abstract: An octagonal green glass stick from the warring states period excavated in gansu province was analyzed in the paper by using three-dimensional video microscope , polarizing microscope , X-ray diffractometer (XRD) , scanning electron microscope equipped with energy dispersive (SEM -EDX) and Raman microspectroscopy. This glass stick was determined to be traditional PbO-BaO-SiO₂ glass system in China. The main colorant is copper. In an alkaline environment , the process of Pb separating from the glass and tuning into PbCO₃ is the main reason for the laminated structure during the weathering. Based on the above results a discussion on weathering , morphology of weathered products and the migration of the elements in the octagonal green glass stick was also presented.

Key words: octagonal glass stick; PbO-BaO-SiO₂ glass system; weathering

0 引言

^{*} 收稿日期: 2014-01-10

1949 年以来,随着新中国考古事业的不断发展,在各地先秦两汉时期的墓葬中相继出土了一批数目可观的八棱柱状物^[1~5],其大小、长短不一,材质多种多样。此类八棱柱状物除少数用作窆塞以外,大部分八棱柱状物的考古学用途尚不明确^[6]。

对中国古代玻璃的科技考古源于 20 世纪 30 年代,以塞利格曼(Seligman)等^[7]研究作为开创。我国境内最早的玻璃出土于新疆拜城地区克孜尔古墓,其主要成分和西亚古玻璃成分相似,但含带有地方矿产特征的氧化物^[8]。干福熹等通过对各地出土的大量铅钡玻璃的实验分析得出,中国古代玻璃技术的发展具有其鲜明特色,而铅钡玻璃是其中典型代表,并认为铅钡玻璃的制造起源与中国古代原始瓷和青铜冶炼技术相关^[8~9]。作为我国古代玻璃中最为独特的铅钡玻璃 $\text{PbO}-\text{BaO}-\text{SiO}_2$ 体系,其研究内容现已涵盖了起源研究、工艺研究及化学组成研究等。目前,中外学者普遍认为铅钡玻璃是中国战国时期自创的一类独特的古代玻璃,在西汉时期广泛存在,东汉时数量开始减少并逐渐被铅玻璃所替代^[10]。制造铅钡玻璃的矿料来源于中国本地,滇西北是主要产地之一^[11]。

古代玻璃在长时间的埋藏过程中,极易受周围环境影响发生风化,变暗、透明度降低、晕色或是在其外部形成风化产物结壳^[12]。风化严重的玻璃表面已完全被风化物覆盖,其原貌几乎无法辨认,以至于一部分考古发掘报告中所描述的料器或玉器八棱柱,实则为玻璃器。

本工作研究的一件淡绿色八棱柱状铅钡玻璃器在出土时就有厚厚的风化结壳,依靠其断裂面未风化的中心部分才能辨认其为玻璃器。目前,对八棱柱状中国古代铅钡玻璃器的科学检测分析及风化形貌研究工作还十分有限。对于中国古代铅钡玻璃的腐蚀风化,一些学者认为,铅钡玻璃中高含量的铅与周围环境中的 CO_2 、水蒸汽等反应生成 PbCO_3 ,导致玻璃风化^[13~14]。实验室对于玻璃风化的实验研究,主要着重分析短时间内风化腐蚀后的玻璃样品,且腐蚀过程多为人为干预。本工作采用的样品经过了上千年的自然风化腐蚀,分析本件铅钡玻璃器的风化机理,对铅玻璃的风化腐蚀预防工作具有重要的参考价值。

本工作利用三维视频显微镜、偏光显微镜、能量色散 X 射线荧光光谱仪(XRF)、X 射线衍射仪(XRD)、激光拉曼光谱(Raman)和扫描电子显微镜/能谱仪(SEM-EDX)等分析测试仪器,分析了一件战国时期八棱柱状玻璃饰品,以铅钡玻璃风化为主,主要探讨该八棱柱状物的风化产物、风化形貌和元素迁移情况。

1 样品描述与分析方法

1.1 样品描述

淡绿色玻璃质八棱柱 MB03 借自甘肃收藏家,可能出土于甘肃东部。其外观及尺寸如图 1(a)、1(b)所示。该玻璃质八棱柱表面呈土黄色,因风化难以看出其原貌。在取样处,外层风化结壳已酥松粉化,零星有粉末掉落。为了进一步研究玻璃质八棱柱内部成分与风化原因,将 MB03 依横断面切割后采取环氧树脂包埋并按金相制样要求抛光^[15],如图 1(b)所示。

1.2 分析方法

样品 MB03 用丙酮脱脂后,用超声波震荡清洗 10 min,然后用丙酮脱水。用金刚砂切割机从八棱玻璃柱状物上切割两个 2~3 mm 的薄片,依上述方法清洗干净。

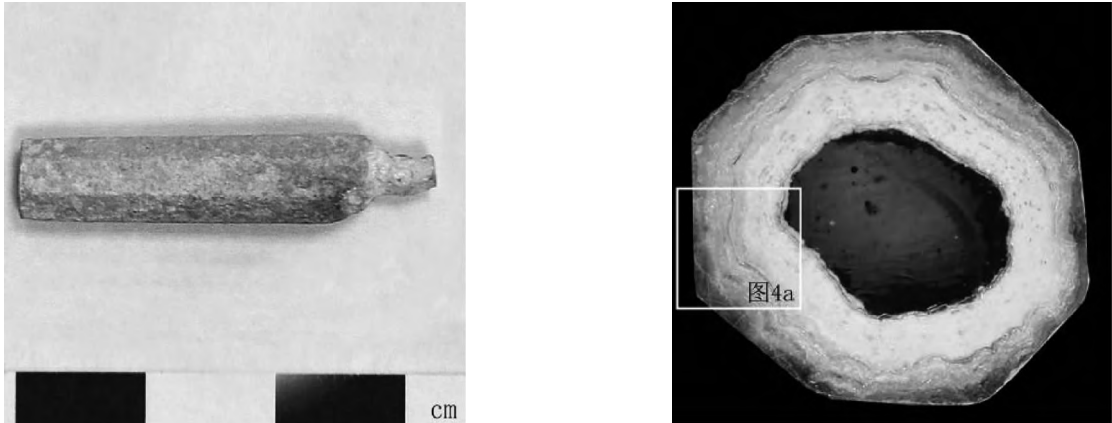
一片用环氧树脂包埋并按金相制样要求抛光^[15](编号 MB03-1),处理后采用 Hitachi S-3600N 扫描电子显微镜及美国 EDAX 公司 Genesis 2000XMS 型 X 射线能谱仪对样品进行微观形貌的分析和微区化学成分分析。为了验证 SEM-EDX 结果,使用配备 Olympus BX-41 显微镜的法国 JY 公司制造的 HORIBA 型拉曼光谱仪观察玻璃相及其风化产物,其激光器波长包括 532 nm、638 nm 和 785 nm,激光能量约为 12.5 mW,50 倍物镜,光栅 672 lines/mm。

另一片顺着玻璃风化的层级,将风化结壳的最外层、内层以及未风化的最里层用手术刀分开,用于 XRD 分析(编号 MB03-2)。采用型号为 Rigaku D/max 2200 型 X 射线衍射仪,工作管压和管流分别为 40 kV 和 40 mA,铜靶。发散狭缝、防散射狭缝和接收狭缝分别为 1° 、 1° 和 0.15 mm。

2 结果与讨论

2.1 样品形貌

图 1(a) 为样品切割前的全貌 ,图 1(b) 为样品的横切断面。由图 1(b) 可以观察到 ,MB03 大致可以分为 3 层: 最外层的深黄色结壳、次外层白色结壳及内层未风化的绿色玻璃。由其最内层形貌可以推测 ,铅钡玻璃八棱柱 MB03 最初应为半透明的碧绿色玻璃料棒。在其后上千年的埋藏过程中 ,玻璃表面与埋藏环境中的水、CO₂ 及其他物质 ,由外向内发生物质交换和化学反应 ,最终形成了如图 3 所示的层状结壳。



(a) 八棱柱 MB03 碧绿色 表面风化结壳呈土黄色 ,
长 3.2 cm 宽 0.8 cm。

(b) 八棱柱 MB03-1 ,内部未风化区为绿色 ,
土黄色到白色区域为风化层。

图 1 八棱柱 MB03 外观、尺寸及形貌

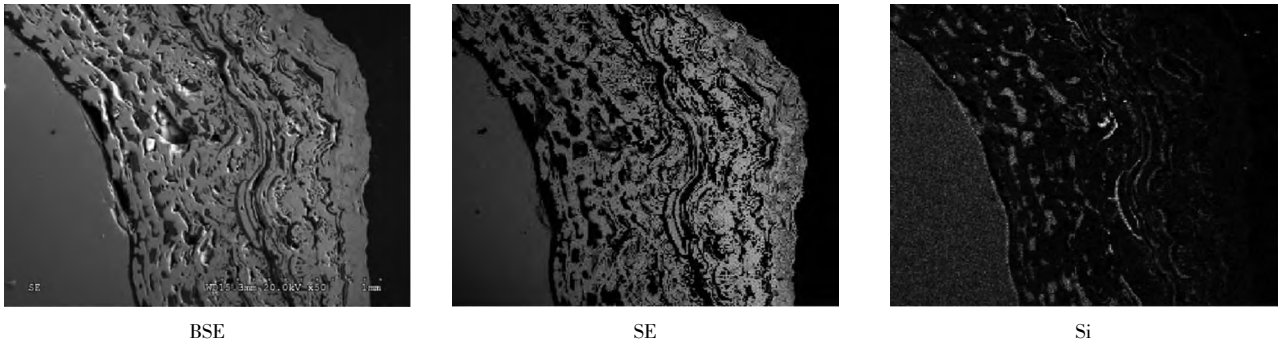
2.2 风化形貌及元素分布

首先对 MB03-2 的外层风化结壳和 中 层 风 化 结 壳 粉 末 分 别 进 行 XRD 分 析。结果见表 1。由表 1 可知 ,玻璃八棱柱 MB03 结壳中的风化产物主要为 PbCO₃。

表 1 MB03 外层结壳 XRD 分析结果

MB03 外层结壳	<i>d</i> /nm	0.444	0.359	0.351	0.308	0.259	0.252	0.249	0.208	0.201	0.198	0.193	0.186
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	14	100	45	24	15	23	39	41	10	12	28	24
PbCO ₃	<i>d</i> /nm	0.442	0.359	0.350	0.307	0.259	0.252	0.249	0.200	0.201	0.198	0.193	0.186
	<i>I</i> / <i>I</i> ₀	15	100	37	21	9	19	46	21	6	7	15	15

为了分析八棱柱 MB03 风化过程中元素分布变化 ,选取风化分布较明显的一个角(如图 1b) ,进行了 Si , Pb ,Ba ,S ,Mg 和 Fe 等元素的分布面扫描 ,如图 2 所示。同时还对该区域进行了 SEM-EDX 综合分析 ,以确定不同风化程度区域内元素的具体变化。SEM 形貌及 EDX 的测试区域分布见图 3 ,EDX 测试的结果及区域内可能物相的分析结果见表 2。



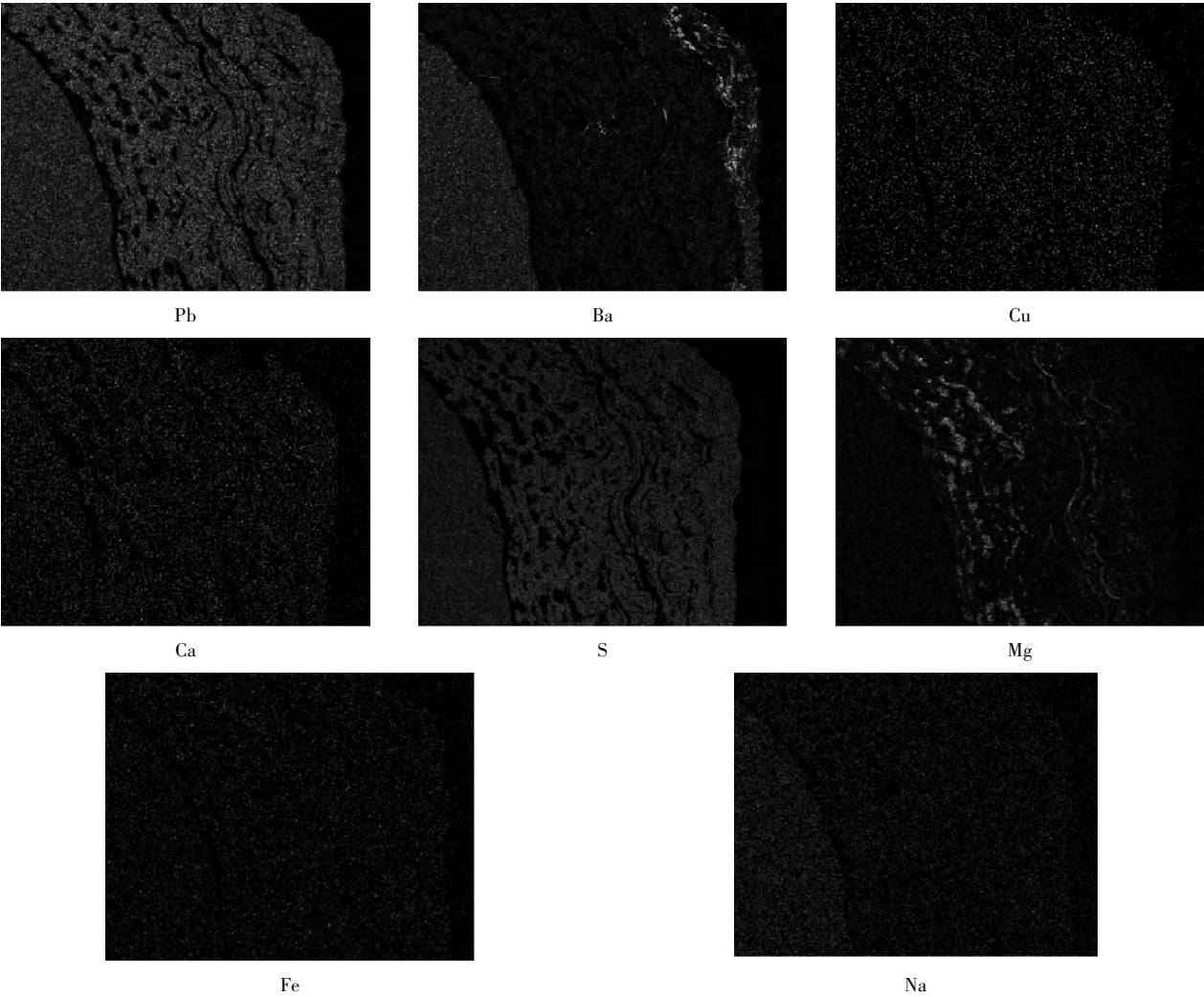
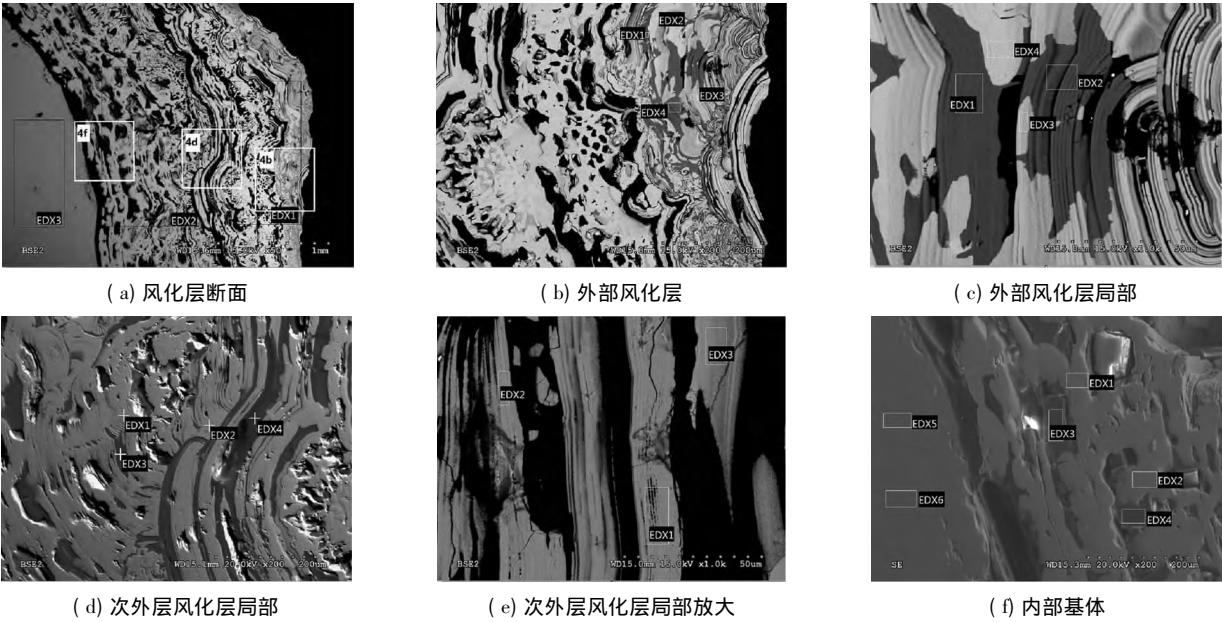
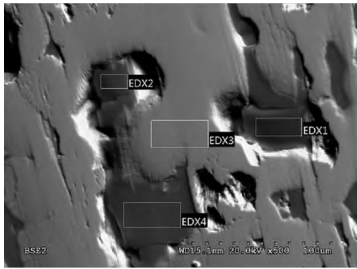


图 2 MB03 风化层元素分布面扫描





(g) 内部基体局部放大

图 3 八棱柱 MB03 截面的 SEM-EDX 分析

表 2 八棱柱 MB03 风化产物 SEM-EDX 成分分析

图样号	Si	Pb	Ba	Cu	Ca	S	Mg	Al	Fe	Na	Cl	K	Pb/Ba	Si/Ba	Ba/S	Pb/S	可能的主要物相
(a) EDX1	7.9	49.5	16.9	—	3.7	4.1	1.2	1.1	14.0	1.7	—	—	3.1	0.5	3.9	12.1	—
EDX2	27.1	30.0	2.6	1.0	5.9	—	16.1	2.7	11.7	2.9	—	—	26.3	12.6	—	—	—
EDX3	45.1	20.2	7.8	1.4	0.9	—	2.5	1.9	7.6	7.1	4.8	0.5	2.6	5.8	—	—	—
(b) EDX1	5.4	7.0	37.5	2.1	1.0	35.6	—	0.4	6.5	3.4	0.3	0.7	0.2	0.2	1.1	0.2	BaSO ₄
EDX2	6.7	56.6	3.3	1.1	4.1	—	2.6	1.8	19.7	3.6	—	0.5	17.2	2.1	—	—	PbCO ₃ + Fe 化合物
EDX3	5.6	56.7	2.9	1.1	5.9	—	2.6	1.6	19.1	3.9	—	0.6	19.7	2.0	—	—	PbCO ₃ + Fe 化合物
EDX4	3.3	7.7	40.6	0.7	0.8	35.1	0.5	—	6.6	4.2	—	0.6	0.2	0.1	1.2	0.2	BaSO ₄
(c) EDX1	2.2	23.1	35.2	—	0.5	36.2	—	—	—	1.7	0.6	0.6	0.7	0.1	1.0	0.6	BaSO ₄ + PbCO ₃
EDX2	2.6	19.2	34.3	0.6	0.8	36.0	1.3	0.8	—	3.4	0.4	//0.7	0.6	0.1	1.0	0.5	BaSO ₄ + PbCO ₃
EDX3	2.2	54.1	1.4	1.0	2.8	29.8	1.8	1.1	0.3	2.4	2.7	0.3	38.6	1.6	—	1.8	PbCO ₃ + PbSO ₄ 或 PbS
EDX4	2.2	53.1	1.5	0.9	3.4	30.5	1.7	1.0	0.3	2.6	2.6	0.3	35.4	1.5	—	1.7	PbCO ₃ + PbSO ₄ 或 PbS
(d) EDX1	8.1	61.0	4.7	1.2	3.8	—	1.0	1.7	17.3	1.2	—	—	13.0	1.7	—	—	PbCO ₃ + Fe 化合物
EDX2	3.9	59.0	7.3	0.7	5.4	—	1.5	1.2	16.1	4.4	—	0.5	5.5	0.4	—	—	PbCO ₃ + Fe 化合物
EDX3	64.2	2.3	—	4.2	0.4	1.3	17.7	2.9	3.3	1.6	1.7	0.1	13.7	377	—	1.8	SiO ₂ + Mg 化合物
EDX4	59.0	1.3	—	4.0	—	1.0	26.8	2.2	2.9	1.7	1.2	—	—	—	—	1.3	SiO ₂ + Mg 化合物
(e) EDX1	3.9	54.4	2.4	1.7	2.3	26.2	1.8	1.0	1.5	3.0	1.8	—	22.7	1.6	0.1	2.1	PbCO ₃ + PbSO ₄ 或 PbS
EDX2	4.1	53.4	3.6	1.8	2.4	27.1	1.1	0.6	1.2	2.2	2.3	0.3	14.8	1.1	0.1	2.0	PbCO ₃ + PbSO ₄ 或 PbS

续表 2

图样号	Si	Pb	Ba	Cu	Ca	S	Mg	Al	Fe	Na	Cl	K	Pb/Ba	Si/Ba	Ba/S	Pb/S	可能的主要物相
EDX3	4.5	51.2	2.7	—	1.9	31.4	1.6	1.2	0.3	2.2	3.0	0.2	19.0	1.7	0.1	1.6	PbCO ₃ + PbSO ₄ 或 PbS
(f) EDX1	16.7	52.3	4.6	—	6.1	—	6.4	4.4	0.7	7.3	—	1.4	11.3	3.6	—	—	高铅玻璃相
EDX2	16.6	49.5	3.6	0.6	5.6	—	9.1	5.2	0.6	8.6	—	0.6	13.8	4.6	—	—	高铅玻璃相
EDX3	60.2	0.9	0.6	2.2	1.3	1.0	28.0	1.7	0.5	2.1	0.8	0.6	1.4	98.8	0.6	0.9	SiO ₂ + Mg 化合物
EDX4	71.7	1.5	1.1	0.8	1.5	4.5	2.1	2.5	1.9	—	11.0	1.3	1.4	65.9	0.2	0.3	—
EDX5	51.5	17.5	7.8	0.4	1.8	—	1.2	0.9	6.0	5.7	0.6	0.2	2.2	6.6	—	—	Pb - Ba 玻璃相
EDX6	45.9	19.5	8.0	0.6	1.6	—	2.5	1.6	7.6	7.5	4.9	0.3	2.4	5.7	—	—	Pb - Ba 玻璃相
(g) EDX1	56.5	6.1	1.1	1.0	1.1	1.4	27.1	1.8	0.7	1.6	1.7	0.3	5.5	51.4	0.8	4.4	SiO ₂ + Mg 化合物
EDX2	60.0	4.5	0.7	1.1	0.7	0.7	28.6	1.2	0.7	0.3	1.4	0.2	6.4	85.7	1.0	6.4	SiO ₂ + Mg 化合物
EDX3	13.1	59.0	7.8	2.5	7.8	—	2.8	1.7	10.0	0.4	—	—	7.6	1.7	1.0	—	Pb - Ba 玻璃相
EDX4	59.3	0.9	0.9	3.8	0.7	0.4	29.3	1.7	1.0	1.3	0.8	—	1.0	65.9	2.3	2.3	Pb - Ba 玻璃相

由各元素面扫描结果(见图 2)可知, MB03 中风化区与未风化区均存在明显的界线, 由此可以推断其外层结壳基本属于埋藏期间由外界沉积作用所产生的沉积物生成层。为了方便讨论, 将图 3(a) 中从右至左分为 3 个区域, 分别为最外层风化区(EDX1)、次外层风化区(EDX2) 和内层未风化区(EDX3)。最外层风化区域主要由风化结壳组成, 由于长时间与环境交换和反应, 相对于次外层风化区域结构更为致密。外层结壳与次外层结壳间有层状风化带, 风化带内侧的次外层风化产物结构十分松散, 空隙较多。而内层未风化区域的玻璃本体结构最为致密, 从显微镜照片(如图 1b) 可见表面十分平滑, 且内部气孔较少, 表明当时玻璃熔制工艺已经很成熟。

根据不同区域分析的 EDX 检测结果, 制作了相应的柱状图以表示 Si、Pb、Ba、Cu、Ca、S、Mg、Fe 和 Na 元素在这 3 个区域内的变化情况, 结果如图 4 所示。结合图 2 各元素分布的面扫描结果可知, 在这 3 个区域中各种元素含量的变化也非常明显。Si 元素由里至外顺着风化层的走向流失, 在最外层结壳中含量已经非常低; Ba 元素在最外层结壳中积聚形成夹心结构, 推测在最外层形成了大量难溶性的钡盐; S 元素在最外层积聚, 表明在最外层形成了大量难溶的 Ba 盐; Mg、Ca 等元素在越靠近最内层未风化部位的位置含量越高, 说明这些元素可能来自与外界埋藏环境交换的过程, 逐渐往中心未风化部位积聚; Pb 元素由外到内含量呈逐步降低的趋势, 但不太明显; 主要显色元素 Cu 向外流失, Fe 元素则在外层积聚。由文献可知, Cu²⁺、Fe²⁺ 在碱性环境下呈绿色, 酸性环境下呈蓝色^[16], 所以该玻璃样品烧制时内部可能是碱性环境。

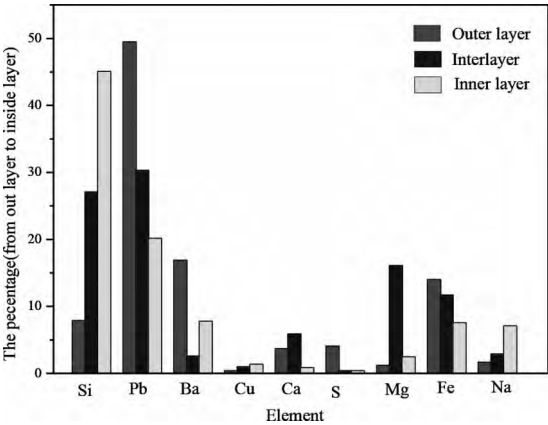


图 4 各种元素含量变化分析

以 EDX 分析结果为基础, 判定了不同风化程度区域中的可能物相, 见表 2。图 3(b) 为图 3(a) 最外层风化结壳 EDX1 的局部放大, 通过不同物相的对比, 即 EDX1、EDX4 与 EDX2、EDX3 的对比, 可知在 MB03 的最外层形成了难溶的 BaSO₄ 及 PbCO₃。表面较高的 Fe 含量也在一定程度上反映出 MB03 出土前的埋藏环境中可能存在一些铁制器物或是土壤中含有一定量的 Fe 元素, 在两千年的环境交换和沉积作用下在器物表面

积累。次外层主要物相为一些含铅的沉积物,包括 PbCO_3 和 PbSO_4 ,该区域内还包括 Mg 含量很高(质量分数约为 20%~30%)的高硅成分(图 3d EDX3-4),具体成因有待进一步探讨。内部未风化区域中(图 3f EDX3、图 3g EDX1-2)也出现了 Mg 含量很高(质量分数约为 20%~30%)的高硅成分,除此之外均为铅钡玻璃相,以图 3f EDX5-6 最为典型, SiO_2 质量分数约为 45%~50%, PbO 质量分数约为 15%~20%, BaO 质量分数约为 10%,这证明了此件战国时期绿色八棱柱状玻璃制品 MB03 是典型的中国古代铅钡玻璃(BaO-PbO-SiO_2)^[9]。

2.3 风化产物分析

为了验证 SEM-EDX 结果并分析风化产物,对 MB03 进行了拉曼光谱分析,结果如图 5 所示。

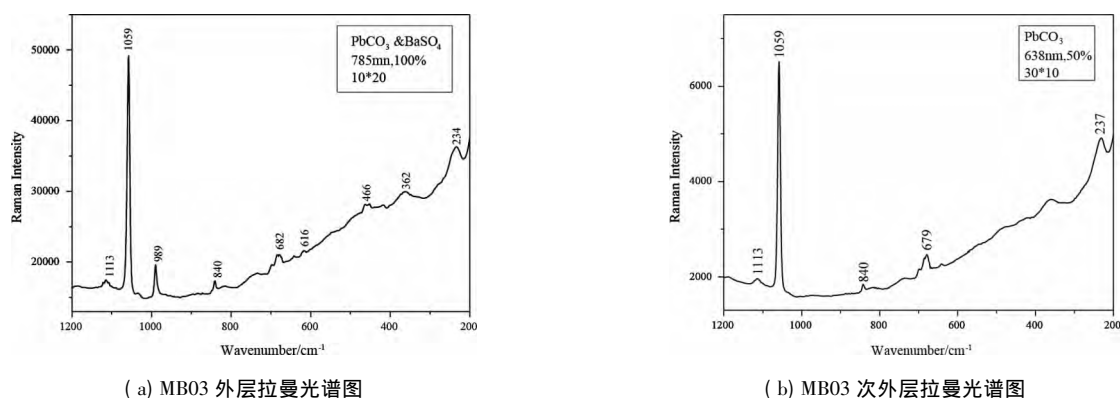


图 5 MB03 拉曼光谱分析

图 5(a) 谱图结果表明图 3(a) EDX1 和图 3(b) 中最外层结壳的主要成分为 PbCO_3 和 BaSO_4 ^[17],其中 PbCO_3 的拉曼光谱峰为 682、840、1 059 cm^{-1} ; BaSO_4 的拉曼光谱峰为 466、616、989 cm^{-1} 。图 5(b) 表明图 3(a) EDX2 和图 3(d) 的外层结壳中的主要成分为 PbCO_3 ,其拉曼光谱峰为 679、840、1059 cm^{-1} 。

由玻璃的风化现象及机理研究可知^[18~20],玻璃的风化程度与其化学组成、微观结构和外界环境密切相关。拉曼光谱和能谱实验结果均显示,在该玻璃样品的外层结壳中生成了大量的 PbCO_3 ,Pb 含量也超过了 80%。所以,外层结壳中形成大量的 PbCO_3 可能是玻璃中大量的铅和空气中的 CO_2 和水蒸汽发生反应生成的^[21]。天然白铅矿(PbCO_3)属于斜方双锥晶体,晶体常发育为板状或片状,因此碳酸铅在形成过程中的取向生长导致玻璃侵蚀带呈现出层状分布^[13]。

3 结论

(1) 该玻璃样品为中国古代典型的铅钡玻璃(BaO-PbO-SiO_2),其显色元素为 Cu 和 Fe。烧制时玻璃内部为碱性环境,在制成之初为八棱柱状碧绿色半透明玻璃棒。

(2) 中国古代铅钡玻璃(BaO-PbO-SiO_2)极易受埋藏环境的影响而风化。该样品风化的过程中,内部的元素和环境中的元素进行了大量的交换。主要表现为:Si 由里至外顺着风化层的走向流失;Ba 在最外层结壳中积聚形成夹心结构;S 在最外层积聚;Mg、Ca 等在越靠近最内层未风化部位的位置含量越高;Pb 由外到内含量逐步降低;主要显色元素 Cu 向外流失,Fe 元素则在外层积聚。

(3) 该样品 MB03 受埋藏环境的影响,风化现象非常严重,风化过程中由内到外形成了玻璃、 PbCO_3 和 BaSO_4 的夹心结构。玻璃中高含量的 Pb 与外界环境中的 CO_2 、水蒸汽反应生成 PbCO_3 和多种复杂化合物是导致玻璃风化的最主要原因。导致玻璃侵蚀带呈现出层状分布的主要原因是碳酸铅晶体在形成过程中的取向生长。

参考文献:

- [1] 广州市文物管理委员会,中国社会科学院考古研究所,广东省博物馆.西汉南越王墓(上)[M].北京:文物出版社,1991:50-54.
- [2] 周向永.辽宁铁岭市邱台遗址试掘简报[J].考古,1996(2):36-51.
- [3] 程林泉,张翔宇.西安北郊尤家庄战国墓发掘简报[J].文物,2004(1):4-16.
- [4] 徐治亚,赵振华.洛阳战国粮仓试掘纪略[J].文物,1981(11):55-65.
- [5] 徐龙另,贾振国,王滨.山东临淄商王村一号战国墓发掘简报[J].文物,1997(6):14-26.
- [6] 马清林,张治国,David A Scott,等.中国战国时期八棱柱状费昂斯制品成分及结构研究[J].中国国家博物馆馆刊,2012(12):112-132.
- [7] Seligman C G, Ritchie P D, Beck H C. Early Chinese Glass from Pre - Han to Tang's Times[J]. Nature, 1936(138): 721 - 724.
- [8] 干福熹,承焕生,李青会.中国古代玻璃的起源——中国最早的古玻璃研究[J].中国科学,2007(3):382-391.
- [9] 干福熹.中国古代玻璃技术的发展[M].上海:上海科学技术出版社,2005.
- [10] 付强,卞桂荣,吕良波,等.广州出土汉代玻璃制品的无损分析[J].硅酸盐学报,2013(7):996-1003.
- [11] 李晓岑.关于中国铅钡玻璃的发源地问题[J].自然科学史研究,1996(2):144-150.
- [12] Newton R G, Davison Sandra. Conservation of Glass[M]. London: Butterworth-Heinemann Ltd,1996:135-165.
- [13] 宋燕,马清林.宁夏固原北周田弘墓出土玻璃残片研究[J].玻璃与搪瓷,2008,36(4):35-42.
- [14] 王承遇,陶瑛.硅酸盐玻璃的风化[J].硅酸盐学报,2003(1):78-85.
- [15] Scott D A. Metallography and Microstructure of Ancient History Metals[M].The Getty Conservation Institute,The J. Paul Getty Museum: Malibu, 1991: 72-73.
- [16] 段浩,干福熹,赵虹霞.实验室模拟过渡金属离子掺杂的中国古代玻璃的着色现象[J].硅酸盐学报,2009(12):1982-1989.
- [17] Ma Qinglin, Portman Armin, Wild Ferdinand et al. Raman and SEM Studies of Man-Made Barium Copper Silicate Pigments in Ancient Chinese Artifacts[J]. Studies in conservation, 1996(138): 81-98.
- [18] 干福熹.光学玻璃[M].北京:科学出版社,1964:64-68,194-198.
- [19] Brill R H. The Record of Time in Weathered Glass[J]. Archaeology, 1961, 14(1): 18-22.
- [20] Cox G A, Ford B A. The Long-Term Corrosion of Glass by Groundwater[J]. Journal of Materials Science, 1993(28): 5637-5647.
- [21] Li Jiazhi, Chen Xianqiu. A study on West Han PbO-BaO-SiO₂ Glass and Its Corroded Layer Unearthed at Yang Zhou[J]. Journal of Wuhan University of Technology, 1988(1): 1-9.

(上接第 5 页)

(4) 辐射与物质之间的作用仅限于光吸收,无荧光和光化学现象发生。

而玻璃的可见光透过率通常是指 380~780 nm 波段的透过率,玻璃中的吸光物质通常不只一种,如绿色玻璃中可能含有铬、铁、钴等,而且铬存在二价、三价和六价 3 种状态,对 9 个不同的波长有吸收;铁存在二价和三价两种状态,对 5 个波长有吸收。所有玻璃熔窑因为所用燃料和工艺制度均有差别,氧化还原性不同,各种氧化物价态分布不同,因此,要把吸光物质浓度带入透过率的计算,非常复杂。

对于同一种类的玻璃,只要测得两个厚度的透过率值,就可以利用公式(3)求得转换常数 t ,然后进行任一厚度透过率的计算,这种方法比较可靠。

5 结论

(1) 利用现有公式 $T = 92(T_{\text{测}}/92)^{(d/d_{\text{测}})}$ 进行不同厚度平板玻璃透过率值转换与实际测试结果存在差异,所含具有吸光性能的元素浓度越高,偏差越大。

(2) 转换公式 $T = t(T_{\text{测}}/t)^{(d/d_{\text{测}})}$ 对于不同吸光率的玻璃 t 值不同,可以通过测试两片同种类不同厚度玻璃的透过率,推算出该种玻璃透过率转换式中的 t 值,然后进行任一厚度透过率的计算,从而基本消除转换误差。

参考文献:

- [1] 曹振亚,张泽田.有色玻璃与特种玻璃[M].成都:四川科学技术出版社,1985.
- [2] 颜兵华.玻璃含铁量、透过率、厚度、Redox 之相互关系探讨[J].玻璃,2011(1):13-15.